

## <資料>硫酸酸性電解浴中の不溶性アノードについて

著者	梅津 良昭, 野坂 肇, 戸沢 一光
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	37
号	2
ページ	223-238
発行年	1982-03-25
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32823">http://hdl.handle.net/10097/32823</a>

# 硫酸酸性電解浴中の不溶性アノードについて<sup>†</sup>

梅津 良昭\* 野坂 肇\*\* 戸沢 一光\*

## 1. 緒 言

非鉄金属の電解採取工程は一段で高純度金属が得られるという点で乾式法よりも優れた点を有し、とくに亜鉛製錬では重要な地位を占めている。電解採取ではカソードに目的金属を析出させるが、対極としては水の分解、あるいは塩素イオンの放電を電極反応とする不溶性アノードが使用されている。

亜鉛やマンガンの電解採取、脱銅電解、in situ leaching-溶媒抽出と組み合わせた銅の電解採取などの硫酸酸性電解浴中では鉛合金アノードが採用されており、これは価格が安く、成型が容易であり、酸化物が酸性溶液中で比較的安定で腐食速度が他の金属にくらべて小さいという鉛合金の特質によるものである。

最近、電解採取工程の省電力のためには、電流効率の上昇、電解液中の電圧降下の軽減と同時にアノード電位の降下が重要な課題として再認識され、アノードの耐食性を高め、電極表面の酸化物層の剥落をおさえ、しかも合金の機械的強度も保証するという方法の探求が進められている。

本資料では硫酸酸性溶液中の鉛および鉛合金アノードの挙動をまとめ、 $\text{PbO}_2$ の特質、鉛アノードの腐食、電解採取における鉛合金アノードについて、これまでに発表された研究報告をまとめてみた。

## 2. $\text{PbO}_2$ の性質

不溶性アノードは酸素発生時には主に  $\text{PbO}_2$  からなる酸化物層によって表面をおおわれている。 $\text{PbO}_2$  電極に関しては、その電気化学的性質を中心に Carr and Hampson によって詳細な集録が出されている<sup>1)</sup>。

$\text{PbO}_2$  は化学量論的組成をもたずに、酸素の格子に欠陥をもつ、即ちOに対しPbを化学量論量よりも過剰に含む酸化物であり、 $\alpha\text{-PbO}_2$  ( $\text{PbO}_{1.96}$ ) と  $\beta\text{-PbO}_2$  ( $\text{PbO}_{1.94}$ ) の2つのタイプがある。アノードに析出した  $\text{PbO}_2$  の比抵抗としては Palmaer<sup>2)</sup> が  $\text{PbO}_{1.99}$  ( $\beta\text{-type}$ ) に対し  $(0.95 \pm 0.003) \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 、温度係数  $0.06\%/ \text{deg.}$  ( $22 \sim 84^\circ\text{C}$ ) なる値を報告している。また Thomas<sup>3)</sup> は電解で生成した  $\text{PbO}_2$  に対し、比抵抗  $0.94 \times 10^{-4} \sim 4.05 \times 10^{-4} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 、温度係数  $0.07\%/ \text{deg.}$ 、Hall 係数  $-3.7 \times 10^{-2} \sim -1.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{coul.}$  なる値を得ており、Hall 係数が負の値をとることから  $\text{PbO}_2$  中の電荷の移動は電子伝導によると推定した。

$\text{PbO}_n$  ( $n=1 \sim 2$ ) の電導度および硫酸溶液中での電位の  $n$  に伴う変化をみると Fig. 1 のようになる。電導度は Lappe<sup>4)</sup> のデータを用いて計算したものであり\*、酸化物の電極電位および各種

<sup>†</sup> 昭和56年11月12日受理

\* 東北大学選鉱製錬研究所

\*\* 秋田工業高等専門学校

1) Carr, J. P.; Hampson, N. A.: Chem. Rev., **72** (1972), 679.

2) Palmaer, K. H.: Z. Electrochem., **29** (1923), 415.

3) Thomas, U. B.: J. Electrochem. Soc., **94** (1948), 42.

4) Lappe, F.: J. Phys. Chem. Solids, **23** (1957), 693.

\* Lappe は  $\text{Ar-O}_2$  混合ガス中で Pb を sputter させて調製した種々の組成の  $\text{PbO}_n$  の薄膜の電導度を測定した。 $\text{PbO}_n$  ( $n=1 \sim 2$ ) の範囲では O/Pb 比が混合ガス中の  $\text{O}_2\%$  と直線関係にあるとして  $\text{PbO}_n$  の組成を求めた。

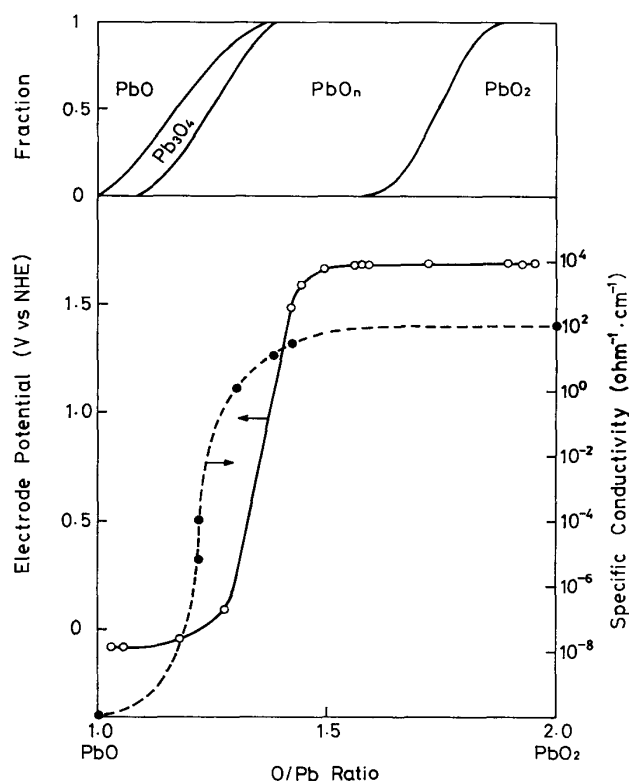


Fig. 1 Electrode potential and specific conductivity of  $\text{PbO}_n$  ( $n=1\sim 2$ ).

酸化物の分率は Ruetschi ら<sup>5)</sup> のデータ\*\*を用いた。PbO は半導体であり電導度は非常に低い値を示すが  $n=1.5$  付近から電子伝導性をもつようになり電導度の急激な上昇がみられる。硫酸溶液中で示す電位もこれとよく対応した変化を示している。

硫酸溶液中でアノード分極して作製した酸化物層の X 線回折の結果の一例を Table 1 に示した<sup>6)</sup>。

### 3. $\text{PbO}_2$ 上の酸素過電圧

Pb アノードにおける、即ち  $\text{PbO}_2$  上での  $\text{O}_2$  発生については鉛バッテリーのアノードの充電時における酸素発生の抑制を目的として多くの研究が行われてきた<sup>5)~15)</sup>。

$\text{PbO}_2$  は前述のように  $\alpha, \beta$  の 2 つの type があり、この化合物は硫酸液中での安定性(放電特性)<sup>16)</sup>、酸素過電圧<sup>5), 6)</sup>を異にする。電着によって作製した 2 つの type の  $\text{PbO}_2$

上の 4.4 mol/l 硫酸溶液中での酸素過電圧を

Fig. 2 に示してある。ここでは 4.4 mol/l 硫酸溶液中での可逆酸素電位を 1.260 V vs NHE とし酸素過電圧を求めている。酸素過電圧は  $\beta\text{-PbO}_2$  の方が大きく、Tafel slope は  $\alpha\text{-PbO}_2$  に対し 0.051,  $\beta\text{-type}$  に対し 0.121 と異なり、酸素発生反応の機構が異なると考えられる。

### 4. 硫酸溶液中の純鉛アノード

現在、純鉛はアノード材料としては使用されていないが、鉛合金上に形成される酸化物層を考える時に  $\text{Pb/PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  電極系は基礎となるデータを与える。ここでは純鉛のアノード分極に関し  $\text{PbO}_2$  が関与する場合に限定してデータを集めた。また、微小電流を印加した電極速度論的考察は省略した。

\*\* Ruetschi らは  $\beta\text{-PbO}_2$  を減圧下で熱分解して得た種々の組成の  $\text{PbO}_n$  が硫酸溶液中で示す電位を測定し、X 線又は電子線回折により酸化物を同定した。

5) Ruetsch, P.; Cahan, B. D.: J. Electrochem. Soc., **105** (1958), 369.

6) Burbank, J.: J. Electrochem. Soc., **104** (1957), 693.

7) Ruetschi, P.; Angstadt, R. T.; Cahan, B. D.: J. Electrochem. Soc., **106** (1959), 547.

8) Ruetschi, P.; Sklarchuk, ; Angstadt, R. T.: Electrochim. Acta, **8** (1963), 333.

9) Casey, E. J.; Campney, K. N.: J. Electrochem. Soc., **102** (1955), 219.

10) Fleischman, M.; Liler, : Trans. Faraday Soc., **54** (1955), 1370.

11) Fleischman, M.; Thirsk, H. R.: Trans. Faraday Soc., **51** (1955), 71.

12) Fleischman, M.; Thirsk, H. R.: J. Electrochem. Soc, **110** (1963), 688.

13) Hickling, A.; Hill, S.: Discussion Fraday Soc., **1** (1947), 236.

14) Jones, P.; Thirsk, H. R.; Wynne-Jones, W. F. K.: Trans. Faraday Soc., **52** (1956), 1003.

15) Mark, H. B.; Vosburgh, : J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 615.

16) Ruetschi, P.; Ockerman, J. B.; Amlie, : J. Electrochem. Soc., **107** (1960), 325.

17) Casson, P.; Hampson, N. A.; Peters, K.; Whyatt, P.: J. Electroanal. Chem., **93** (1978), 1.

Table 1 X-ray diffraction patterns for anodic corrosion products and standard diffraction pattern for  $\alpha$ - and  $\beta$ - lead dioxide. (Ref. 1 and 6)

Anodic corrosion products on Pb <sup>(6)</sup>								Standard diffraction pattern <sup>(1)</sup>							
1.250 specific gravity H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution*						3N KOH*									
$\beta$ -PbO <sub>2</sub> **		PbO <sup>t</sup> **		$\alpha + \beta$ PbO <sub>2</sub> **		$\alpha$ -PbO <sub>2</sub> **		$\alpha$ -PbO <sub>2</sub>		$\beta$ -PbO <sub>2</sub>					
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i> rel	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i> rel	<i>hkl</i>		
3.50	vvs	3.12	s	3.83	w	3.82	mB	3.82	mB	3.83	12	110	3.50	100	110
2.79	s	2.81	vvs	3.50	w	3.12	vvs	3.12	vvs	2.12	100	111	2.80	100	101
2.46	vs	2.51	vw	3.14	vvs	2.97	w	2.97	w	2.97	15	020	2.48	70	200
1.85	m	1.87	m	2.79	s	2.73	mB	2.74	mB	2.74	70	002	2.21	10	210
1.75	m	1.68	mB	2.74	m	2.61	mB	2.61	mB	2.63	70	021	1.856	100	211
1.68	m	1.406	w	2.60	m	2.23	w	2.21	w	2.48	20	200	1.745	60	220
1.556	w	1.218	m	1.85	sBB	1.89	w	2.01	w	2.23	6	112	1.693	40	002
1.519	w	1.077	m	1.687	w	1.84	mB	1.84	mB	2.02	6	022	1.569	60	310
1.486	m			1.550	w	1.81	mB	1.81	mB	1.89	30	220	1.527	70	112
1.387	w			1.520	m	1.80	mB	1.64	m	1.84	45	130, 202	1.468	70	301
1.273	m			1.510	m	1.64	w	1.55	w	1.79	30	221	1.399	50	202
1.238	w			1.257	w	1.54	mB	1.53	mB	1.64	15	113	1.276	70	321
1.214	w					1.27	mB			1.56	17	222, 023	1.240	20	400
1.152	w					1.23	mB			1.53	30	311, 132	1.220	50	222
						1.19	mB			1.43	20	041, 312	1.170	20	330
						1.15	mB			1.37	15	312	1.152	70	312
										1.31	15	233			
										1.26	20	330			
										1.24	30	241, 400			
										1.20	40	204, 313			

\* Electrolyte, \*\* identified lead oxide

*I* : v, very; s, strong; m, medium; w, weak; B, broad.*I*rel: relative intensity*d* : interplanar spacing in Å

硫酸溶液中の純鉛のアノード分極下の挙動は鉛バッテリーの極板の腐食、化成処理でおきる反応の解析を目的として多くの研究者によって観測されている<sup>6)~26)</sup>。

鉛-硫酸酸性溶液系の平衡論的考察の基礎となる Pb-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図<sup>24)</sup>を Fig. 3 に示す。図中破線で Pb-H<sub>2</sub>O 系に対する平衡図<sup>27)</sup>を併記した。本図は硫酸溶液中で鉛をアノード分極し、次いで放電させた場合の電流-時間曲線の測定から反応を推定し計算されたものである。

Pb を硫酸溶液中でアノード分極すると、Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 基準で -300~+900mV では PbSO<sub>4</sub>,

- 18) Lander, J. J. : J. Electrochem. Soc., **98** (1951), 213., **103** (1956), 1.
- 19) Burbank, J. : J. Electrochem. Soc., **106** (1959), 369.
- 20) Pavlov, D. ; Iordanov, N. : J. Electrochem. Soc., **117** (1970), 1103.
- 21) Valeriot, E. M. L. ; Gallop, L. D. : J. Electrochem. Soc., **124** (1977), 370.
- 22) Pavlov, D. ; Dinev, Z. : J. Electrochem. Soc., **127** (1980), 855.
- 23) Pavlov, D. ; Rogachev, T. : Electrochim. Acta, **23** (1978), 1237.
- 24) Ruetschi, P. ; Angstadt, R. T. : J. Electrochem. Soc., **111** (1964), 1323.
- 25) Feitknecht, : Z. Elektrochem., **62** (1958), 795.
- 26) Pavlov, D. ; Pouliouff, C. N. ; Kalaja, E. ; Iordanov, N. : J. Electrochem. Soc., **116** (1969), 316.
- 27) Pourbaix, M. : *Atlas d' Equilibres Electrochimiques*. Gauthier-Villars, Paris (1963), 485.

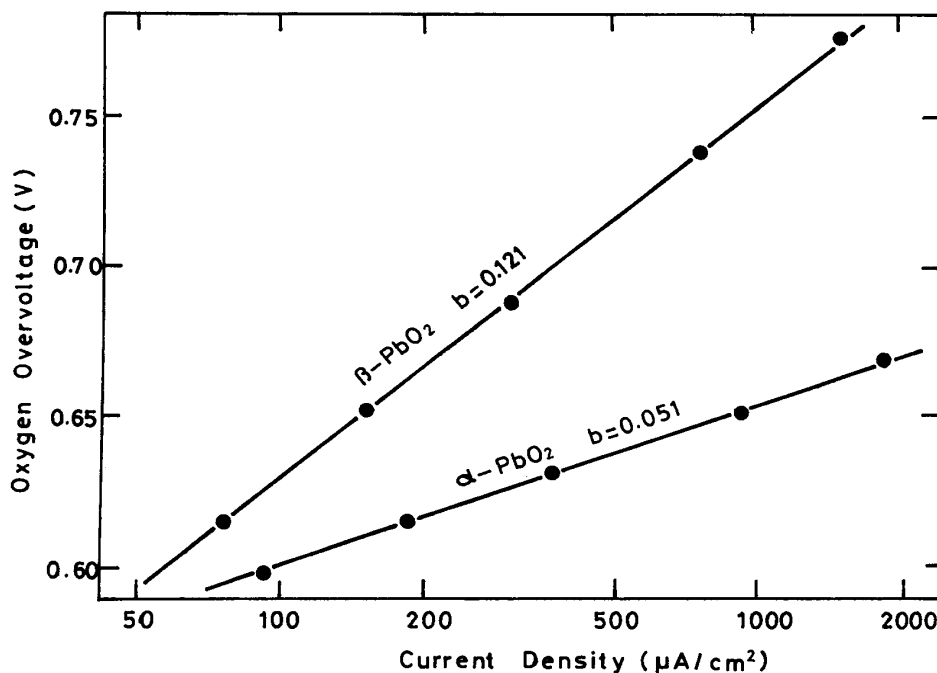
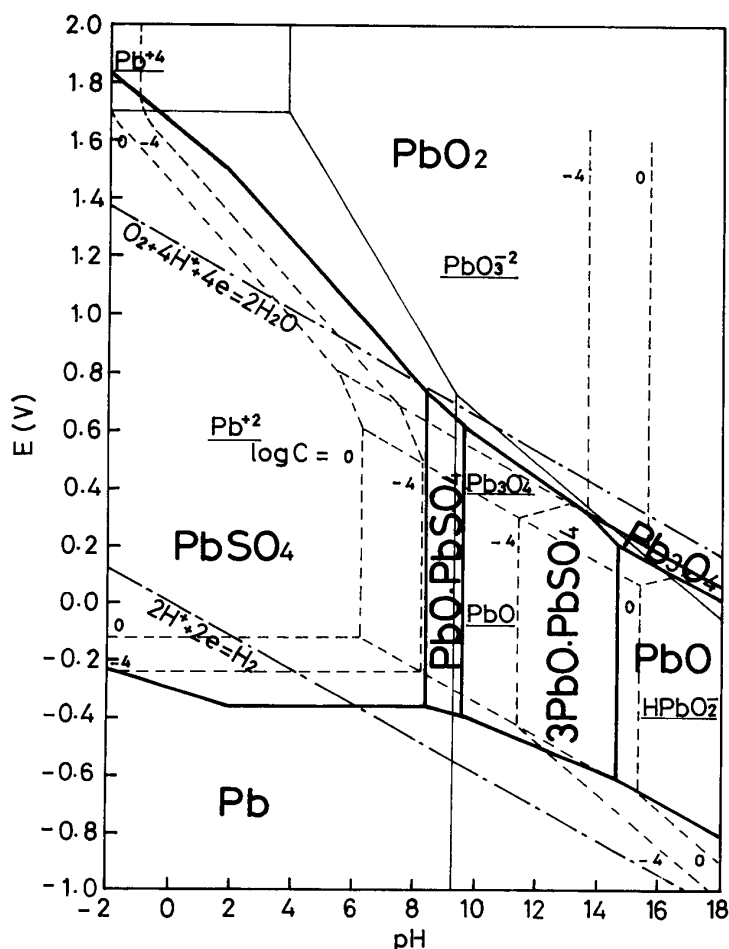
Fig. 2 Oxygen overpotential on  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ . (Ref. 5)

Fig. 3 Potential-pH diagram for the system  $\text{Pb-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .  
 $a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$   $\text{Pb-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system (Ref. 24)  
 $\text{Pb-H}_2\text{O}$  system (Ref. 27)

tetragonal  $\text{PbO}$  が表面皮膜の主要化合物であり, 少量の  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ,  $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , orthorhombic  $\text{PbO}$ ,  $\alpha\text{-PbO}_2$  が共存し,  $+900\text{mV}$  以上では  $\alpha\text{-PbO}_2$  が,  $+1200\text{mV}$  以上では  $\beta\text{-PbO}_2$  が主要な酸化物となる<sup>25)</sup>. 各電位における皮膜の断面を可能性ある電極反応とともに模式的に図示したのが Fig. 4<sup>19)</sup> である. 低いアノード電位では  $\text{Pb}$  が溶解し表面は  $\text{PbSO}_4$  でおおわれるが電位が高くなるにしたがって tetragonal  $\text{PbO}$  が現われ,  $\text{PbO}$  相中に  $\text{PbO}_2$  が成長し,  $\text{PbSO}_4$  の皮膜が破断し酸化物が ( $\beta\text{-PbO}_2$ ) による被覆におきかわっていく.

純鉛の定電位アノード分極下の電流-時間曲線を, 電子の授受と拡散律速過程を含む反応に対する速度式によって整理した結果から Valeriotte and Gallop<sup>21)</sup> は Fig. 5 に示すような皮膜成長のモデルを示した.  $\text{Pb}$  表面は  $\text{PbO}$  および結晶の間に塩基性硫酸鉛を含む  $\text{PbSO}_4$

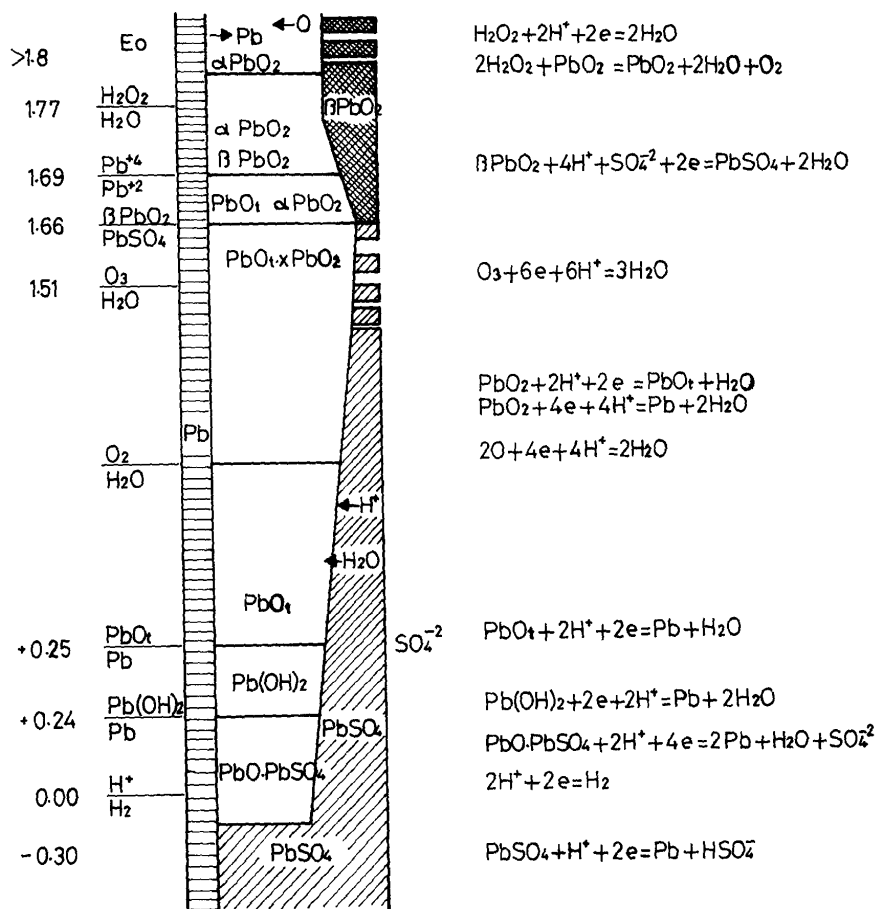


Fig. 4 Cross-section of a lead anode surface in  $H_2SO_4$  solution at  $pH=0$ . (Ref. 19)

層でおおわれ (Fig. 5(a)), 電位があがると  $PbO$  が加水分解,  $Pb(OH)_2$  の分解が進み  $PbOH^+$ ,  $OH^-$  が生成する.  $PbOH^+$  は酸化を受け  $\alpha-PbO_2$  の核を生成する.  $Pb$  面からは  $PbO$  結晶の間隙を通して  $\alpha-PbO_2$  が成長し, これが塩基性硫酸鉛の部分に達すると塩基性硫酸塩は溶解し, そこに  $\alpha-PbO_2$  が析出する (Fig. 5(b)).  $\alpha-PbO_2$  相が成長し (Fig. 5(c))  $PbO$  層の内部でも  $PbO_2$  への酸化が進行する (Fig. 5(d)). 高い電位では  $Pb^{4+}$  が生じ皮膜中の pore の  $pH$  の高い部分, 又は酸化物層表面で  $\beta-PbO_2$  として析出し  $PbSO_4$  層の破断がおこる (Fig. 5(e)).  $\beta-PbO_2$  の結晶粒が接触するようになると  $PbSO_4$  は  $\beta-PbO_2$  に酸化され, この表面で酸素発生反応が進行する.

Pavlov and Rogachev<sup>23)</sup> は  $Pb$  の表面の酸化物層および剥落したスライムを分析し, それぞれの  $O/Pb$  比,  $n (PbO_n)$ , を求め, Fig. 6 に示すようにアノード電位の上昇に伴って  $n$  は増加するが, 極大値をとりさらに高い電位では減少することを見

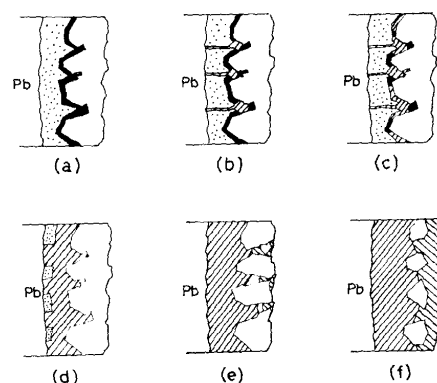


Fig. 5 Illustration schematically showing the progressive growth of oxide layer on lead anode in sulphuric acid solution. (Ref. 21)

$\square$   $PbSO_4$ ;  $\blacksquare$  Basic lead sulphate;  
 $\square$   $PbO$ ;  $\text{diagonal lines}$   $\alpha-PbO_2$ ;  $\text{cross-hatch}$   $\beta-PbO_2$

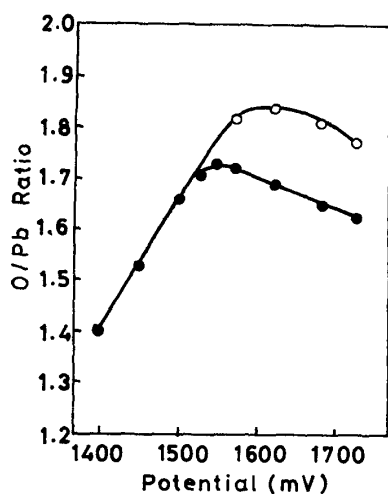
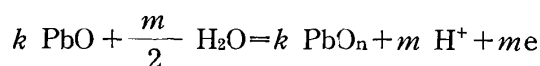


Fig. 6 Variation of the composition of anodic lead oxide,  $\text{PbO}_n$ , with anode potential.  
 —●— lead oxide layer on anode surface  
 —○— fallen lead oxide

出した。彼らはさらに  $\text{Pb}/\text{PbO}/\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  電極を形成した後にこれを  $\text{PbO}_2$  生成電位領域まで分極し、酸化物層形成の機構を推定した<sup>22)</sup>。Fig. 7 は電位-電流曲線の一部を示したものである。Fig. 7 a, b にみられる極大値cは  $\text{PbSO}_4$  層の内部で  $\text{PbO}_2$  への酸化がおこるためと考えられ、Eをすぎてからの電流の上昇は  $\text{PbSO}_4$  層を破って電解液と接した  $\text{PbO}_2$  上への  $\beta\text{-PbO}_2$  の析出によるものと推定される。Fig. 7 c, d, e と  $\text{PbSO}_4$  皮膜の消失が進むにつれてカソード掃引での  $\text{PbO}_2$  の還元による電流ピーク D, D' が1つになり、より低い電位側へ変位していく。Pavlov らは SEM による表面の形状の観察結果とあわせ、電解液と接している  $\text{PbO}$  の部分で



なる酸化反応が進み、結晶内部では電極表面で生成した  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}$  が格子中を拡散して  $\text{PbO}_2$  への酸化が進行すると考えた。このモデルでは、 $\text{PbO}$  の結晶格子を保ったまま  $\text{O}/\text{Pb}$  比,  $n$ , が増加し  $n \approx 1.4$  で  $\text{PbO}$  層中に  $\alpha\text{-PbO}_2$  の核の発生がおこり以後 Valleriote ら<sup>21)</sup> のモデルと同様な皮膜成長の過程が提案されている。Fig. 6 に示した電位に伴う  $n$  の変化に対して、アノード電位の上昇とともに  $\text{PbO}$  層内の  $\text{O}$ ,  $\text{O}^-$  の濃度勾配が大きくなり、 $n$  の増加がみられるが、さらに高い電位では  $\text{PbO} \rightarrow \text{PbO}_2$  (遅い) とともに  $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO}$  なる反応が進み酸化物層の  $\text{O}/\text{Pb}$  比が減少するとの説明を試みている。

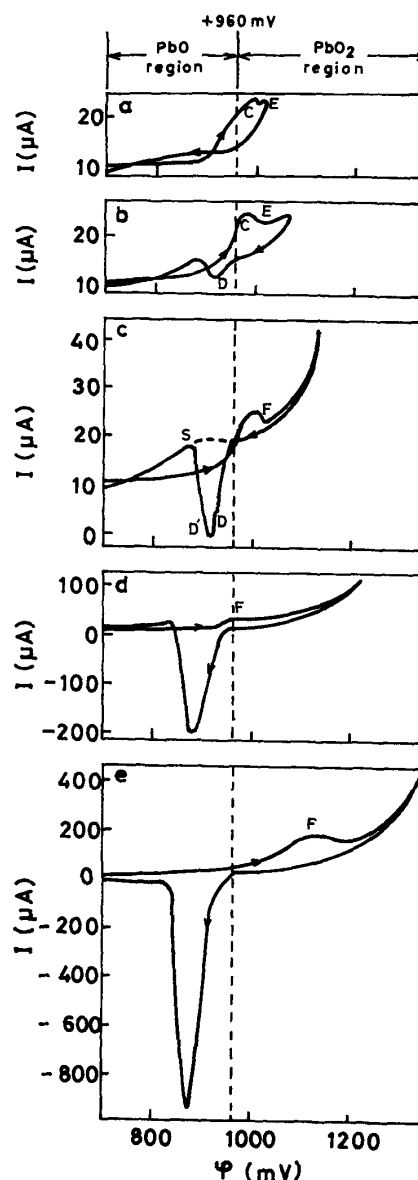


Fig. 7 Polarization of pure lead to potentials of  $\text{PbO}_2$  formation. (Ref. 22)

## 5. 鉛合金アノード

### 5.1 Pb-Ag 合金アノード

Pb-Ag 2成分系平衡状態図を Fig. 8 に示す。この合金は亜鉛電解採取で広く採用されており、Ag 含量は 1wt% 以下 0.8wt% 程度である。

亜鉛電解採取では Tainton ら<sup>29)</sup> がそれまで使用されていた純鉛アノードを Pb-1% Ag に変えることによりカソード Zn の Pb 含量を低下させ、しかもアノードの寿命が長くなることを報告して以来、Pb-Ag 合金が使用されてきている。Pb-Ag 合金使用の効果は Table 2 にみられる通りである。Rey ら<sup>30)</sup> は Pb-Ag アノードの使用により電解液中の Pb 含量が著しく低下することを見出した。電解液中の Pb は  $Pb^{2+}$  および浮遊している  $PbO_2$  の2つの形態をとるが、 $Pb^{2+}$  は限界電流密度を高くし、カソードに析出して Zn の純度を低め<sup>31)</sup>、 $PbO_2$  はカソード Zn 中へ巻きこまれ Pb 汚染の原因となる<sup>32)</sup>。アノードへの銀の添加は電極表面への酸化物層の付着力を強め、 $PbO_2$  の剥落が減少し、この結果電解液中に浮遊する  $PbO_2$  の量が低下する<sup>33), 34)</sup>。電流密度および硫酸濃度の増加にともなう酸化物層の崩壊も 0.5% 以上の Ag を添加することにより押えられる<sup>35)~37)</sup>。一方、Pb-Ag アノードの全腐食量をみると 1% Ag で最小となる<sup>38)</sup>が、スライム発生量は Ag 含 1.5% 付近で最小となる<sup>39)</sup>との報告がある。合金の組織を決定する成型時の冷却速度を大きくすると脱落鉛量が増加する傾向がみられるようである。

新アノード熟成に要する期間を短縮させる方法として、NaF を含む酸性溶液中での化成処理が Cominco によって提案され<sup>40)</sup>たが、この方法で処理した 0.5% Ag-Pb アノードを銅の電解採取に用いて Pb 含量の低い Cu を得たことが報告されている<sup>41)</sup>。

### 5.2 Pb-Sb 合金アノード

Pb-Sb 2成分系の状態図を Fig. 9 に示す<sup>28)</sup>。電解採取に用いられる Pb-Sb 合金アノードは 3~10wt.% Sb が多く、Sb を固溶限まで含んだ相と鉛を固溶する Sb に富む相が共存している組織を有する。

Pb-Sb 合金をアノード分極すると Fig. 10 に示したような電位-電流曲線が得られる。Sb の添

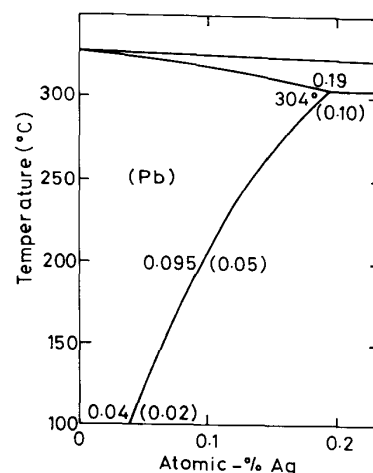


Fig. 8 Solubility of silver in lead. (Ref. 28)

28) Hansen, M. : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958).

29) Tainton, U. C. ; Taylor, A. G. ; Ehrling, H. P. : *Trans. AIME*, **85** (1929), 192.

30) Rey, M. ; Coheur, P. ; Herbiet, H. : *Trans. Electrochem. Soc.*, **73** (1938), 315.

31) 渡辺元雄, 福島清太郎 : 選研集, **12** (1956), 47.

32) 渡辺元雄, 福島清太郎 : 選研集, **13** (1957), 13, 21.

33) 久島玄三郎, 宮谷義六 : 水曜会誌, **13** (1959), 785.

34) Koenig, A. E. ; McEwan, J. U. ; Larsen, E. C. : *Trans. Electrochem. Soc.*, **79** (1941), 331.

35) 西村敏雄 : 日本鉱業会誌, **66** (1950), 72.

36) 伊藤 尚, 芝野徹阿 : 日本鉱業会誌, **73** (1957), 73.

37) 伊藤 尚, 芝野徹阿 : 日本鉱業会誌, **75** (1959), 37.

38) 福島清太郎 : 選研集, **16** (1960), 27.

39) 福島清太郎 : 選研集, **16** (1960), 33.

40) Davy Powergas Ltd. U. S. Patent No. 3, 880, 733. および特許公報, 昭 43-17079.

41) Eggett, G. ; Naden, D. : *Hydromet.* **1** (1975), 123.



Table 2 Anode potential and the lead content in cathode zinc for various lead alloy anodes. (Ref. 30, 29)

Alloy composition (wt%)					Anode polarization 100A/ft <sup>2</sup> (V)	Decrease in pot. below Pb (V)	Pb % in cathode Zn (wt%)
Pb	Ag	Ca	Tl	Sn			
100					0.512	—	0.064
97.62		2.28			0.281	0.231	0.043
99.95		0.05			0.405	0.107	0.104
97.5	2.5				0.447	0.065	0.010
99.0	1.0				0.440	0.072	0.014
99.5	0.5				0.458	0.054	0.029
96.72	1.0	2.28			0.280	0.232	0.010
97.86	1.0	1.14			0.270	0.242	0.009
98.46	1.0	0.54			0.231	0.281	0.014
98.83	1.0	0.17			0.240	0.272	0.022
98.86	1.0	0.14			0.244	0.268	0.022
98.90	1.00	0.10			0.255	0.257	0.021
95.0			5.0		0.430	0.083	0.012
97.90		0.10	2.0		0.250	0.255	0.040
96.90		0.10	3.0		0.284	0.228	0.011
95.90		0.10	4.0		0.310	0.202	0.008
64.90		0.10		5.00	0.443	0.069	1.000
98.40	0.50	0.10	1.00		0.335	0.177	0.0175
97.40	0.50	0.10	2.00		0.340	0.172	0.011
98.15	0.75	0.10	1.00		0.349	0.163	0.014
97.15	0.75	0.10	2.00		0.395	0.117	0.010

加は合金のアノード溶解にはほとんど影響を及ぼさないが、不動態領域に Sb の溶解による電流のピークがみられる<sup>42)</sup>。合金表面の酸化物の生成では Sb が先に酸化を受け電子の授受が Sb 酸化物と Pb の間でおこると考えられる<sup>43)</sup>。バッテリー・アノードとしての酸化放電試験からは Sb 量が増すにしたがって放電可能な PbO<sub>2</sub> の生成のためには高い電位あるいは長い時間が必要であることが示されている<sup>44)</sup>。

Pb-Sb 合金アノードの銅電解採取への応用についての 2, 3 の報告がある。Andersen ら<sup>45)</sup>は 0.4% As-10% Sb-Pb 合金を用いた試験結果から、酸濃度、電流密度の上昇とともに腐食量は増加するが、カソード Cu 単位重量当りの腐食量を考えると電流密度の影響は小さいと結論を出している。各種合金での試験結果を Table 3 に示したが、腐食の面からみると Pb-Sb 合金よりも Pb-Ca 合金の方がすぐれているといえよう。溶媒抽出と銅電解採取を組み合わせた試験では、電解液中に混入する溶媒を除去し、カソードの引きあげによる電流遮断中にはアノードに電圧をかけて PbO<sub>2</sub> の放電による PbSO<sub>4</sub> の生成を防ぎ、Co<sup>2+</sup> 濃度を十分に高い値に保つことにより低い Pb 濃度の Cu を採取することができた<sup>46)</sup>。この Co<sup>2+</sup> の腐食抑止効果については後述する。

42) Sharpe, T. F. : J. Electrochem. Soc., **124** (1977), 168.43) 関戸 聡, 加藤貞夫 : 電気化学, **37** (1969), 500.44) Weininger, J. L. ; Siwek, E. G. : J. Electrochem. Soc., **123** (1976), 602.45) Andersen, T. N. ; Adamson, D. L. ; Richards, K. J. : Met. Trans., **5** (1974), 1345.46) Jeffers, T. H. ; Groves, R. D. : Met. Trans., **8B** (1977), 115.

### 5.3 Pb-Ca 合金アノード

Pb-Ca 2成分系の状態図を Fig. 11 に示す。本2成分系では  $Pb_3Ca$  相の析出が問題となる。

Pb-Ca 合金は Haring<sup>47)</sup> らや Schumacher<sup>48)</sup> がバッテリー極板としてすぐれていることを報告して以来、バッテリー格子の材料の基本系として用いられている。その腐食には  $Pb_3Ca$  相の存在が大きく影響を与え、0.05% 以下の Ca 含量では粒界腐食がみられ、0.09% Ca-Pb 合金では樹枝状組織の間の浸食が加わる<sup>48)~50)</sup>。Pb-Ca 合金の pressure casting による材料では、結晶粒を大きくし、 $Pb_3Ca$  を細かく分散させることにより腐食が改善されている<sup>49)</sup>。

Pb-Ca 合金アノードを用いた亜鉛電解採取の試験では、2.28% Ca を添加した場合アノード電位の大きな低下がみられるがカソード

Zn 中の Pb 含量は Pb-Ag アノードを用いた場合よりも高い値を示している。銅電解採取への Pb-Ca 合金アノードの利用について Eggett<sup>41)</sup> の詳細な報告がある。Fig. 12 に Pb-Ca, Pb-

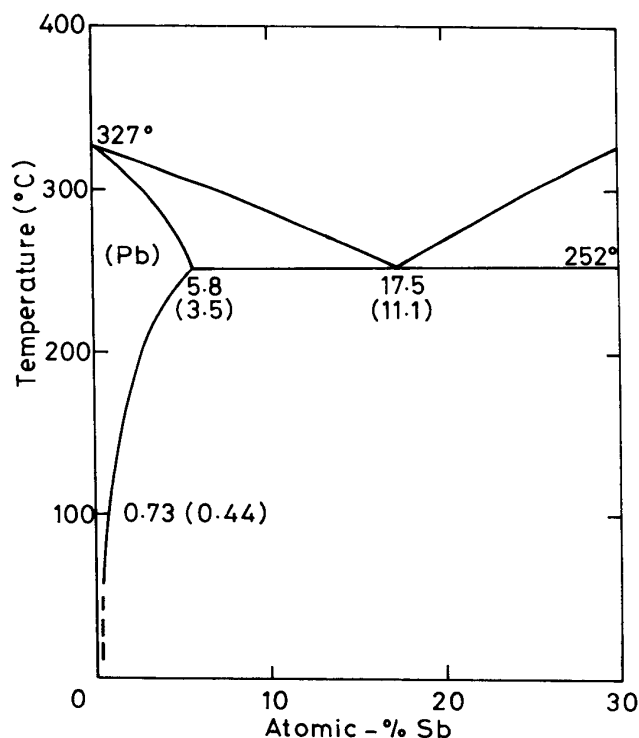


Fig. 9 Solubility of antimony in lead. (Ref. 28)

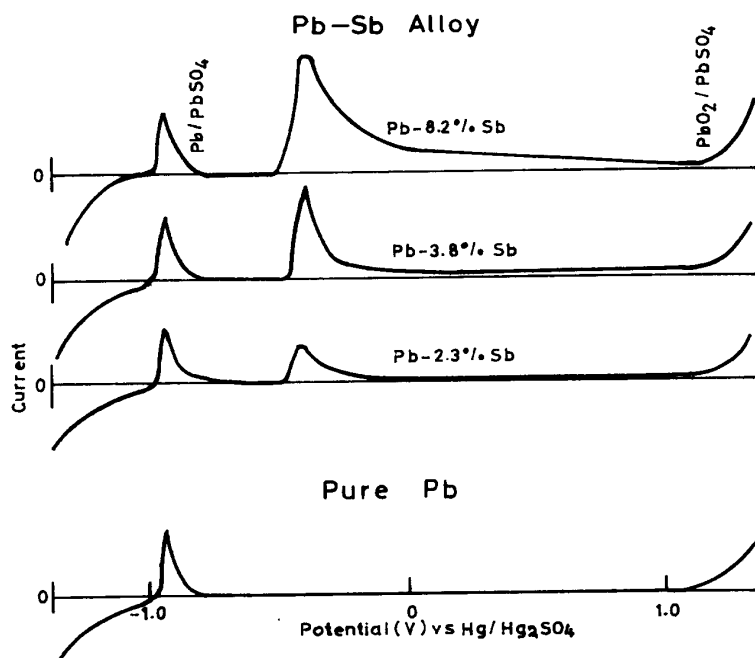


Fig. 10 Anodic potential sweeps for pure and Pb alloys in 1.26 sp. gr.  $H_2SO_4$ . Sweep rate=0.42 mV/sec, electrode area=4cm<sup>2</sup> (Ref. 42)

47) Haring, H. E.; Thomas, U. B.: Trans. Electrochem. Soc., **103** (1956), 1.

48) Schumacher, E. E.; Phipps, G. S.: J. Electrochem. Soc., **68** (1935), 309.

49) Thomas, U. B.; Forster, F. T.; Haring, H. E.: Trans. Electrochem. Soc., **92** (1947), 313.

50) Mao, G. W.; Larson, J. G.; Rao, P.: J. Electrochem. Soc., **120** (1973), 11.

Table 3 Corrosion characteristic of various anodes. (Ref. 45)

	Corrosion rate (mm/year)	Induction time (days)	
Pure Pb	4.2		
0.4% As-10% Sb-Pb	2.6	5	
10% Sn-Pb	1.8	13	
5% Sb-Pb	2.6	3	
2% Sb-Pb	2.6	3	
0.068% Te-Pb	1.6	17	
0.1% Ca-Pb	0.07	20	relatively dense, smooth oxide layer
PbO <sub>2</sub> -Ti composite	—	0	passivated and flaking at 40 days

Electrolyte: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 180g/l; Cu, 40g/l; Fe, 2g/l. 28°C, 173A/m<sup>2</sup>

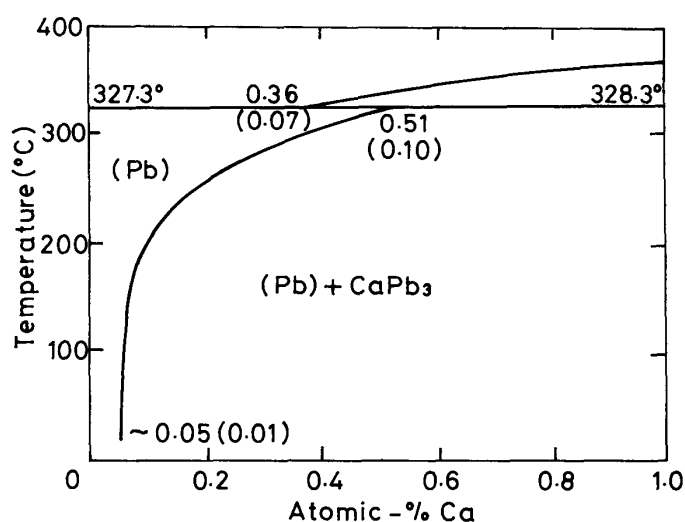


Fig. 11 Solubility of calcium in lead. (Ref. 28)

Ca-Sn 合金を用いた場合のカソード Cu 中の Pb 含量の経時変化を示した。鑄造によって作製したアノードは圧延によるものよりも良好な結果を示し、0.062% Ca, 0.72% Sn-Pb が使用初期から Pb のカソードへの巻きこみを低い水準におさえている。

#### 5.4 多成分系鉛合金アノード

亜鉛電解採取における多成分鉛合金アノードを用いた場合のアノード電位およびカソード Zn 中の Pb 含量を Table 2 に示した。前述のように Ag の添加は Pb のカソードへの混入を抑止する効果

が顕著であるが、アノード電位の降下の点では Ca 添加が有効である。Pb-Ca-Ag, Pb-Ca-Ag-Tl 合金がアノード電位, Cu 純度の両面からみて良好な材料となり得る。

Kir'yakov ら<sup>51)</sup>は鉛への合金元素を

1. 電気化学的触媒作用を有する元素: Ag, Co, Pt 等高次の酸化物が O<sub>2</sub> を放出する電気化学的触媒作用が期待されるもの。
2. 合金の構造を変える元素: Tl, In, Sn, Bi, Sb 等保護皮膜の構造に影響を与えるもの。
3. その他: アルカリあるいはアルカリ土類元素で 0.1% 程度の添加量のもの。

の 3 つの type に分けて考え, Table 4 に示すような組成の鉛合金を Zn 電解採取のアノードとして試験を行なった。この中では Pb-Ag-Ca-Tl 合金が最も低い Zn 中の Pb 含量を示し, Tainton らの結果と合致している。

以上鉛合金アノードに関する報告を列挙してきたが, アノードとしての有効性の評価には, アノード電位, 腐食速度, カソードへの Pb の混入量, 機械的強度, 調製の難易等を考えあわさな

51) Kir'yakov, G. Z.; Pilipchuk, N. A.; Ful'sman, N. I.; Dunaev, Yu. D.; Brandt, A. G.; Tvetnye Metally, **16** (1975), 24.

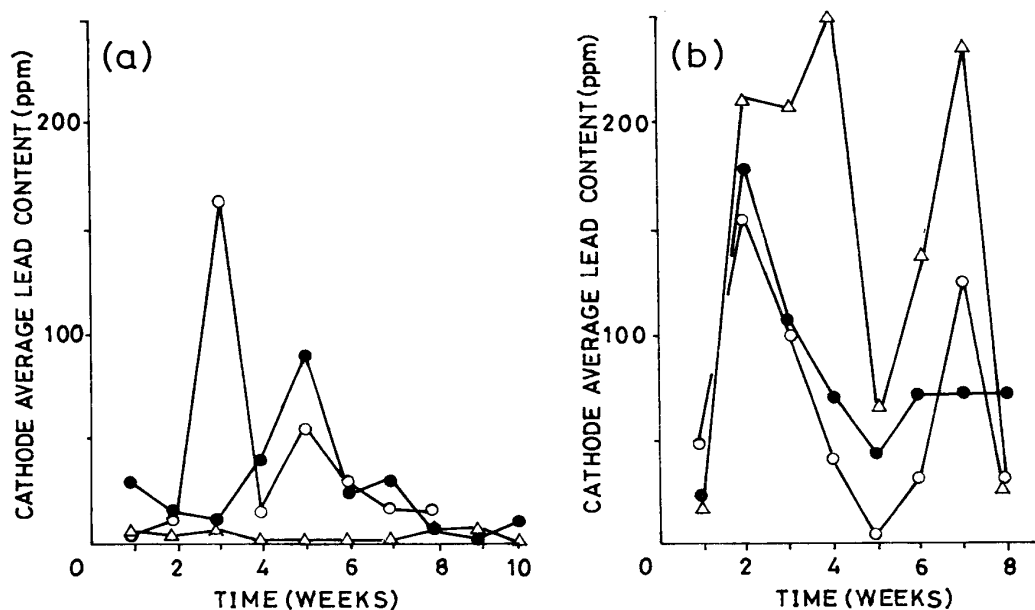


Fig. 12 Effect of anode composition on purity of cathode in copper electrowinning.  
 (a) cast materials, (b) rolled materials  
 270 A/m<sup>2</sup>, 45°C  
 —●— 0.061% Ca-Pb; —○— 0.062% Ca-0.72% Sn-Pb;  
 —△— 0.062% Ca-1.32% Sn-Pb. (Ref. 41)

Table 4 Anode corrosion and lead contamination of cathode zinc for lead alloy anodes. (Ref. 51)

Alloy composition (wt.%)								Total loss of anode in bath (kg)	Wt. drop of 1 anode (statistical) (kg)	Anode corrosion rate (kg/year)	Current eff. (%)	Pb in cathode (%)
Pb	Tl	Cu	Sb	Ca	Ag	Co	As					
98.3	1.0	0.3	0.3	0.1				191.9	6.4	7.28	93.4	0.0317
98.4	1.0			0.1	0.5			3.47	0.12	0.14	91.6	0.0050
99.37		0.3	0.3	0.3				423.0	13.75	15.75	93.6	0.0366
98.57	1.0		0.3	0.1		0.03		348.30	11.25	12.50	93.4	0.0312
			0.16		0.2		<0.003	97.10	3.78	3.78	92.6	0.0086
99.0					1.0			110.90	4.13	4.13	91.8	0.0062

なければならない。現在は、バッテリーの格子材料としての Pb 合金の研究は電流密度、電位が低いところでの情報を提供するに留まり、高電流密度、高電位で使用される電解採取アノードの挙動の検討に直接適用することが困難である。

## 6. 電解液中の不純物の影響

Pb 基合金アノードの電位、腐食に及ぼす電解液中の不純物の影響について、Co<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>を中心に考えてみる。

### 6.1 Co<sup>2+</sup> の影響

Co<sup>2+</sup> が硫酸濃度の高い電解液中で Pb 合金アノードの電位を下げ、腐食を抑制する効果を示すことは Rey ら<sup>30)</sup> によって明らかにされたが、亜鉛電解採取では Co<sup>2+</sup> は電流効率を下げる不純物として浄液工程で徹底的に除去されるため腐食抑制作用の利用は行われない。しかし、銅の電

解採取では  $\text{Co}^{2+}$  の効果を活用できる。

Pb 合金アノードに対する  $\text{Co}^{2+}$  の腐食抑制作用は Table 5 から明らかであろう。

Table 5 Inhibiting effects of Fe, Ni and Co on the corrosion of 10% Sb-0.4% As-Pb in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions. (Current density =  $24\text{A}/\text{ft}^2$  ( $258\text{A}/\text{m}^2$ );  $T=28^\circ\text{C}$ ) (Ref. 45)

Corrosion rate (mm/year)		
Species in Solution	180g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$	50g/l $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ only or $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$	2.6	1.3
Fe, 0.5 g/l	2.2	
Fe, 5 g/l	1.6	
Fe, 10 g/l	0.9	0.2
Fe, 10 g/l (100% $\text{Fe}^{3+}$ )*	1.0	
Fe, 10 g/l (8g/l Mg + 12g/l Al)	1.9	0.5
Ni, 8 g/l	0.3	
Ni, 3 g/l	2.9	
Co, 0.05g/l	0.07	

\* Fe maintained in the ferric state by separating anode and cathode with a porous diaphragm.

Gendron ら<sup>52)</sup> の試験結果によると Fig. 13 に示すように 0.01g/l 以上の  $\text{Co}^{2+}$  の添加により Pb-6% Sb アノードの腐食が抑制され、アノード電位も Fig. 14 に示すように低くなる。また、Pb-3.6% Sb をアノードとして用いた銅の電解採取のビーカー試験で、カソード引きあげ中にアノードに保護電圧をかけて  $\text{PbSO}_4$  の生成を防ぎ、電解液に 60mg/l 程度の  $\text{Co}^{2+}$  を加えることによりカソード Cu 中の Pb 含量を 10ppm 以下にすることができたとの報告もみられる<sup>46)</sup>。

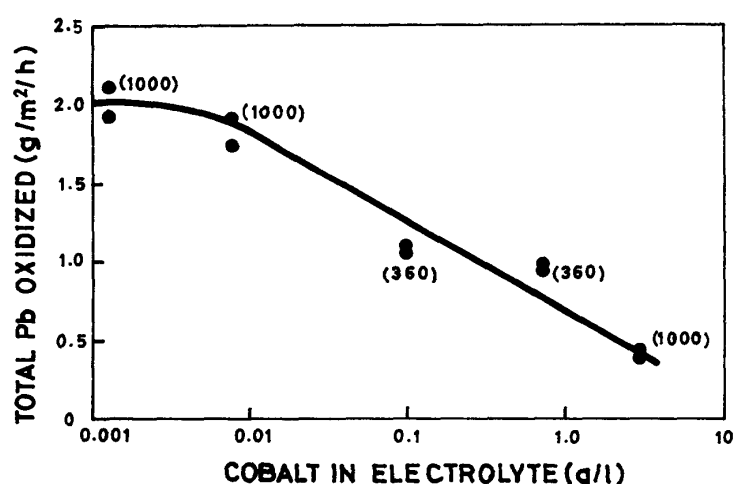
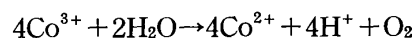
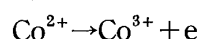


Fig. 13 Effect of  $\text{Co}^{2+}$  addition on anode corrosion in electrowinning of copper. (Ref. 52)

Antonov and Stephanenbo<sup>53)</sup>, Gendron らは電解液に  $\text{Co}^{2+}$  を添加した場合にはアノード反応が  $\text{Co}^{2+}$  の酸化反応の平衡電位付近で進むことに注目し、



によって酸素発生反応が進行すると考えた。

## 6.2 $\text{Mn}^{2+}$ の影響

亜鉛電解製錬では電解液中に  $\text{Mn}^{2+}$  が含まれる。 $\text{Mn}^{2+}$  はアノードで酸化され  $\text{MnO}_4^{2-}$  となり、次いで  $\text{MnO}_2(\text{H}_2\text{O})$  とし電極表面、槽底に沈殿するが、アノード電位に対する影響は小さい<sup>54),55)</sup>。 $\text{MnO}_2$  は少量の付着で  $\text{PbO}_2$

52) Gendron, A. S.; Ettel, V. A.; Abe, S.: Can. Met. Lwt., **14** (1975), 59.

53) Antonov, S. P.; Stephanenbo, V. G.: Ukr. Khim. Zh., **38** (1972), 935.

54) 福島清太郎: 選研彙, **6** (1959), 19.

55) 芝野徹阿: 日本鋳業会誌, **78** (1962), 403.

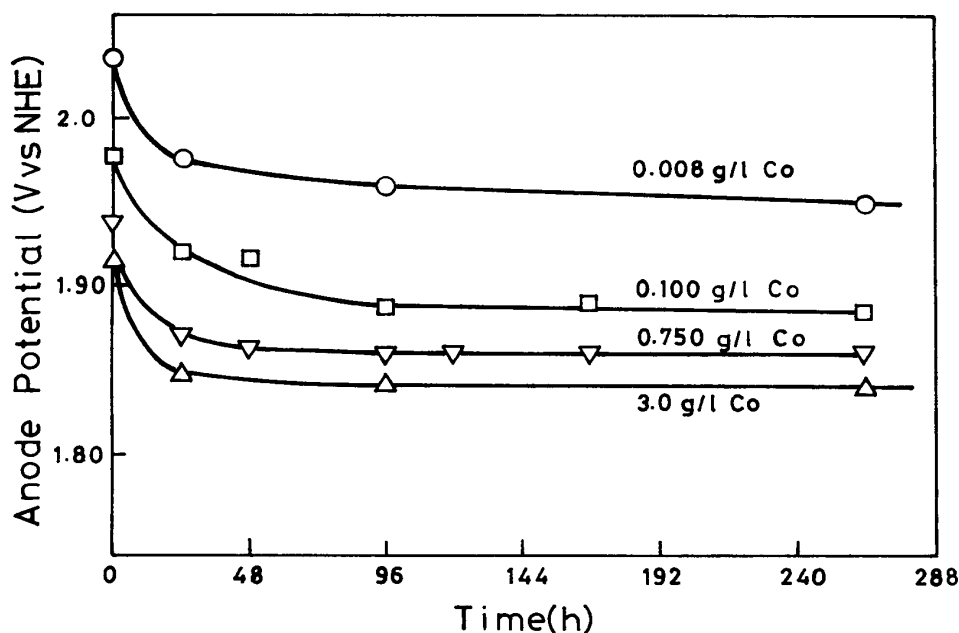


Fig. 14 Effect of  $\text{Co}^{2+}$  addition on anode potential in copper electrowinning. (Ref. 52)

の剥落を減少させる効果を示すが、 $\text{Mn}^{2+}$  量を増してもこの効果は強くなり、アノード表面での  $\text{MnO}_2$  皮膜の成長により電位を上昇させる。

### 6.3 $\text{Cl}^-$ の影響

溶液中の  $\text{Cl}^-$  は Pb-Ag アノードの電位をやや上昇させ、Ag 含量が高くなる程影響が明らかになってくる。カソード Zn 中の Pb 含量は  $\text{Cl}^-$  が 80mg/l 程度までは影響を受けないが、これをこえると Pb-Ag アノード中の Ag 量が 0.5% 以下の場合に  $\text{Cl}^-$  濃度の増加にともなって Zn 中の Pb が増加するようになる<sup>56)</sup>。この電解液中の  $\text{Cl}^-$  の影響は、 $\text{Cl}^-$  濃度が高くなるとアノードで  $\text{Cl}_2$  が生じ、 $\text{O}_2$  よりも酸化力の強い  $\text{Cl}_2$  のために  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{AgCl}$  が生ずるためであると考えられている<sup>57)</sup>。

## 7. 鉛合金以外の不溶性アノード

ここまでは硫酸酸性電解液中の不溶性鉛アノードについて述べてきたが、アノード電位の低下には鉛合金の改質、復極剤の添加などの改善に加えて新しい電極材料の採用やアノード反応のおきかえなどが有効であると考えられる。ここでは不溶性アノードの範囲をやや広げ、最近発表された新しい試みをあげてみる。

### 7.1 $\text{RuO}_2$ アノード (DSA の利用)

$\text{RuO}_2$  は白金族の他の金属の酸化物にくらべて金属-酸素の結びつきが強く<sup>58)</sup>、酸素過電圧が小さく<sup>59), 60)</sup>、電導性が非常に高い<sup>61)</sup> という特徴をもち、DSA としての利用が進められている。

56) 芝野徹阿：日本鋳業会誌，**78** (1962)，199。

57) 森岡 進，崎山和孝：電気化学，**25** (1957)，191。

58) Rao, M. L. B.; Damjanovic, A.; Bockris, J. O'M.: J. Phys. Chem., **67** (1963)。

59) Llopis, J.; Vázquez, M.: Electrochim. Acta, **11** (1966)，633。

60) Burke, L. D.; O'meara, T. O.: Faraday Trans., I. **68** (1972)，839。

61) Ryden, W. D.; Lawson, A. W.; Sartain, C. C.: Phys. Lett., **26A** (1968)，209。

また  $\text{RuO}_2$  は  $\text{RuCl}_3$  を空气中で熱分解することにより簡単に作ることができ有望な材料となり得る。しかし、酸性溶液中で高い電位に保つと  $\text{RuO}_2$  が  $\text{H}_2\text{RuO}_5$  に酸化されて溶解し、基板である Ti 表面に電導性の悪い  $\text{TiO}_2$  皮膜が生ずるために使用時間とともに次第に電気化学的活性を失っていくという欠点がある<sup>62),63)</sup>。ソーダ電解で良好な成績をあげている DSA をそのまま硫酸酸性電解液に適用することは困難であろう。

## 7.2 黒鉛電極アノードを用いる $\text{MnO}_2$ および Zn の同時回収

Mn 濃度が高い  $\text{ZnSO}_4$  溶液から黒鉛電極上に  $\text{MnO}_2$  を、カソードである Al 板上に Zn を電析させる試みが行われ、 $\text{MnO}_2$ 、Zn のいずれも高い電流効率で採取されたことが報告されている<sup>64)</sup>。 $\text{MnO}_2$  析出の効率は酸濃度が低く、温度が高い程高くなる (Fig. 15) ことから、浄液工程から出た清浄液をそのまま 1 次電解工程に導き、 $90^\circ\text{C}$  付近で電解採取を行ない、Mn 濃度が低下した液は酸濃度を調整した後、従来の Zn 電解採取工程に送るという Fig. 16 に示したようなプロセスが提案された。

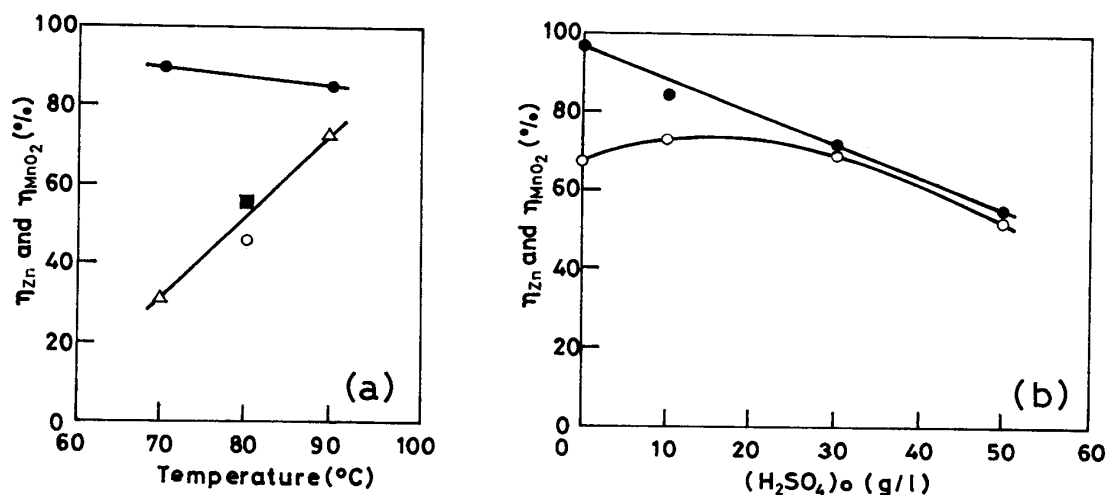


Fig. 15 Current efficiencies, of  $\text{MnO}_2$  and Zn recovery at various temperatures and initial concentrations of sulphuric acid. (Ref. 64)

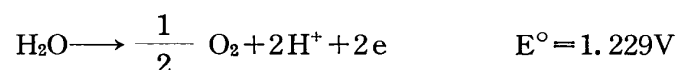
(a) Zn: —●— polyelectrolyte 50mg/l; —■— none  $\text{MnO}_2$ ; —△— polyelectrolyte 50mg/l; —○— none initial  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration 10g/l

(b) —●— Zn; —○—  $\text{MnO}_2$

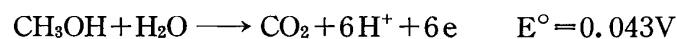
initial concentration: Zn, 160g/l; Mn, 20g/l, current density,  $100\text{A}/\text{m}^2$  at the anode;  $300\text{A}/\text{m}^2$  at cathode

## 7.3 メタノールの酸化反応の利用

Zn の電解採取のアノード反応を水の分解反応



からメタノールの酸化反応



62) Elina, L. M.; Gitneva, V. M.; Brystov, V. I.: *Electrokhimiya*, **11** (1975), 68.

63) Elina, L. M.; Gitneva, V. M.; Brystov, V. I.: *Electrokhimiya*, **11** (1975), 1279.  
Brystov, V. I.: *Electrokhimiya*, **11** (1975), 1902.

64) Verbaan, B.; Mullinder, B.: *Hydromet.*, **7** (1981), 339.

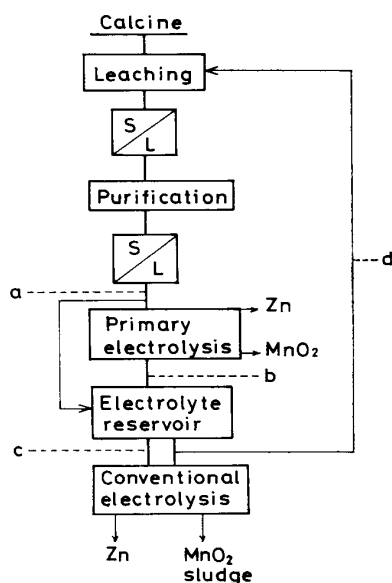


Fig. 16 Simplified flow sheet of the process with the simultaneous electrowinning of  $\text{MnO}_2$  and Zn. (Ref. 64)

	Concentration (g/l)			Temperature (°C)
	Zn	Mn	$\text{H}_2\text{SO}_4$	
a	150	5 to 20	1	99
b	145	5 to 15	20	90
c	49	5 to 15	161	30
d	45	5 to 15	170	35

におきかえると平衡電位で 1.186 V アノード電位の低下が期待できるとの結果が Vining and Duby<sup>65)</sup> によって出された。0.5~1.5mol/l のメタノールを含む亜鉛電解液の場合、槽電圧が現行の約 3.5V から 1.8V に下がり亜鉛電解採取工程でのエネルギー消費を 40% 以上軽減できると試算している。本方法はアノード反応をおきかえるという点で興味深いが、メタノールの酸化反応に触媒効果をもつアノード材料としては Pt 電極を用いなければならない点と電解液中のメタノール濃度を一定の水準に保たねばならぬ点で実用上問題が残されている。

## 8. 結 び

Pb 合金アノードの腐食、酸化物層の形成、実用材料としての Pb 合金アノードの試験結果についてこれまで出された報告を集めたが、電解採取の条件の下での Pb 合金アノードに関する情報は非常に少ない。Pb アノードの腐食や酸化物層を有する電極の速度論（本資料では割愛した）については鉛バッテリーのアノードがおかれる環境の下での検討に限られており、高電流密度、高電位における Pb 合金アノードに対しては、アノード電位とカソード中の Pb 含量を通して検討が進められている。

増子<sup>66)</sup> は亜鉛電解採取における鉛アノードでは  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  の層のために高い電位を示すことは避けられず、アノード電位の降下に有効であると期待される方法として  $\text{IrO}_2$  電極の採用、 $\text{SO}_2$  あるいは  $\text{CH}_3\text{OH}$  などの復極剤の添加、塩化物浴への移行などをあげている。

Pb 合金アノードを使用する場合、Fig. 1 にみられるように Pb 酸化物の O/Pb 比が約 1.5 以上では皮膜の比電導度、硫酸酸性電解液中の浸漬電位がほぼ一定となると考えられる。従って Pb 合金アノードの改質としては、Pb-Ag 系への第三成分の添加によって機械的強度の上昇、腐

65) Vining, P. H.; Duby, P. F.: Preprint presented at AIME Annual Meeting, Chicago, (1981).

66) 増子 昇: "最近の亜鉛製錬の進歩と展望" 日本鋳業会「硫化鋳の新しい処理法に関する技術研究委員会」(1981), 105.



食あるいは酸化物層成長の抑制, 酸化物層の比電導度の上昇, 酸化物表面での酸素過電圧の減少などが考えられ, 復極剤の探究とともに研究の進展が待たれる. このためには, アノード分極下での合金元素の動きを追跡してその寄与の機構を明らかにし, 合金の組織およびこれを決定する成型工程での履歴がアノードの挙動に及ぼす影響を調べる必要があるであろう.